Elektrochemische Reduktion fester Elektroden

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Erich Einecke

aus Stettin

im Mai 1928

1 9 3 0

Leopold Voss in Leipzig

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Printed in Germany
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 189

Meinen Eltern

zu eigen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548004_0065

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Geschichtliches 7

B. Das Ziel der Arbeit 12

C. Die Reduktion pulverförmiger Stoffe 12

I. Die Versuchsanordnung 12

II. Verlauf der Reduktionen 13

1. Titansäure, TiO_2 13
2. Wolframsäure, WO_3 13
3. Mennige, Pb_3O_4 14
4. Bleiglätte, PbO 14
5. Braunstein, MnO_2 14
6. Aluminium, Eisen(3)- und Chrom(3)-Oxyd 14
7. Silbercyanid, AgCn 15
8. Quecksilberoxyd, HgO 15
9. Knallquecksilber, $Hg(ONC)_2$ 15
10. Kalomel, Hg_2Cl_2 15
11. Quecksilbersulfid, HgS 16
12. Chrom(3)-Sulfid, Cr_2S_3 16
13. Kobalt(2)- und Nickel(2)-Sulfid 17
14. Zinkblende 17
15. Chromkarbid, Cr_3C_2 18
16. Chromnitrid, CrN 18

D. Zur Kenntnis der Chromite 18

I. Die Herstellung der Chromite 18

II. Die Erscheinungen bei der kathodischen Polarisation der Chromite 21

1. Das allgemeine Verhalten der Chromite 21

a) Die Chromsäurebildung 21
b) Nachweis von Zwischenelektroden 21
c) Der Nutzeffekt bei anodischer Oxydation und kathodischer Reduktion 23

2. Beobachtungen am natürlichen Chromit 24

a) Das zwischenelektrodische Verhalten 24
b) Das elektrodische Verhalten 24

Seite

III. Die Struktur des Chromeisensteins 25
1. Einige Arbeiten über unipolare Leiter 25
2. Nachweis der Ionendurchlässigkeit 26
3. Nachweis größerer Poren 26
4. Elektrochemischer Nachweis der Porosität 27
5. Das Porenvolumen des Chromeisensteins 29

IV. Gesetzmäßigkeiten bei der kathodischen Polarisation von Kupfer(1)-Chromit 30
1. Der zeitliche Verlauf der Elektrolysen 30
2. Der Einfluß der Stromdichte 31
3. Die Wirkung der Schichthöhe 33

E. Das elektrochemische Verhalten des Zementits, Fe_3C 33
1. Die Einwirkung von Säuren auf Zementit 33
2. Kathodische Polarisation von Zementit 34
3. Anodische Polarisation von Zementit 37

F. Zusammenfassung 38

A. Geschichtliches.

Die Kenntnis von der elektrochemischen Reduktion fester Stoffe ist älter, als bisher angenommen wurde. Es ist erstaunlich, in wie früher Zeit schon derartige Reaktionen beobachtet worden sind.

Kaum war es gelungen, Elektrizität auf galvanischem Wege zu erzeugen, als man bei dem eifrigen Studium des elektrischen Stromes auch seine Wirkungen auf wäßrige Lösungen kennen lernte. Dabei ist den älteren Forschern das verschiedene Verhalten von Anoden und Kathoden nicht entgangen. Die chemischen Veränderungen, die diese während der Elektrolyse erfuhren, sind mit Aufmerksamkeit verfolgt worden, und es bot sich eine Fülle von Erscheinungen, unter denen die wichtigsten schon damals erkannt worden sind. So ist das Verhalten von Metallen, Metalloiden, Oxyden und Sulfiden bei Polarisation studiert worden.

Die ersten diesbezüglichen Arbeiten finden sich in der Literatur zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Die älteste Mitteilung über die elektrochemische Reduktion fester Stoffe kam aus Italien. Kein Wunder, da man in jenem Lande zuerst über eine größere Elektrizitätsquelle in Gestalt der Volta'schen Säule verfügte, die größere elektrochemische Arbeiten überhaupt erst möglich machte. Im Jahre 1806 berichtete Brugnatelli[1]) über das elektrodische Verhalten von Braunstein, „Spießglanz", Quecksilberoxyd und Kohlenstoff. Es wurde festgestellt, daß Braunstein als Kathode und „Spießglanz" als Anode reduziert bzw. oxydiert werden. Daß an letzterem kathodisch Schwefelwasserstoff entsteht, kann unmöglich übersehen worden sein. Quecksilberoxyd wurde an einer Kathode aus Gold zu Quecksilber reduziert und an Kohleelektroden sowohl Wasserstoff- als auch Sauerstoffverbrauch beobachtet.

Zwei Jahre später dehnte Ritter[2]) diese Untersuchungen auf Tellur aus. Bei einer Wiederholung der Davy'schen Alkalielektrolyse, zu der die verschiedensten Metalle als Elektroden angewandt wurden, fand er, daß an einer Tellurkathode kein Wasserstoff entwickelt wurde und diese zerstäubte.

---

[1]) Brugnatelli, Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. **1** (1806), 54.

[2]) Ritter, Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. zu München (1908), 201.

Über Tellur sowie über Selen, Schwefel, Arsen und Antimon folgte nun eine Reihe von Arbeiten, deren Autoren Davy[1]) (1810), Ruhland[2]) (1815), Berzelius[3]) (1824), Magnus[4]) (1829) und Poggendorff[5]) (1848) sind.

Ritter hatte den Tellurwasserstoff nicht als Gas erhalten, da in seinen Versuchen gleichzeitig die Bildung von Ätzakali stattfand. Dies gelang aber bald darauf Davy, dem eigentlichen Entdecker dieses neuen Stoffes, der auch als erster dem Tellur- und Arsenwasserstoff eine genauere Untersuchung widmete und über deren Eigenschaften berichtete.

Ruhland glaubte „Hydrüre" von Wismut und Antimon in Form und Dendriten auf Elektroden aus diesen Metallen erhalten zu haben.

Dem Irrtum, daß „Hydrüre" entstehen, wenn am negativen Pol kein Gas entwickelt wird, begegnet man zunächst allgemein. Selbst die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle werden für Wasserstoffverbindungen gehalten. So spricht Brugnatelli von „gewasserstofftem" Zink, Gold, Silber und Kupfer, und auch Davy hält seine elektrolytisch dargestellten Alkalimetalle für „Hydrüre". Es treten aber bald Zweifel gegen diese Anschauung auf. Die Hydrürnatur" läßt man nur noch beschränkt gelten und erweitert sie zur „Reduktnatur".[6]) Unter den ältesten Verfechtern dieser Ansicht befinden sich Thénard und Gay-Lussac.[7]) Ritter[8]) spricht sogar die Vermutung aus, daß es sich bei den Davy'schen „Hydrüren" um wahre Metalle handle. Das Verdienst, hier Klarheit geschaffen zu haben, hat Magnus.[9]) Er unterscheidet genau zwischen dem durch Zerstäubung der Elektroden entstandenen, meist dunkel gefärbten Pulvern und den wirklichen „Hydrüren", die er an Kathoden aus Schwefel, Selen, Tellur und Arsen als Gase erhalten hatte.

Eine bemerkenswerte Arbeit veröffentlichten Wöhler und Buff[10]) 1857 über die elektrochemische Bildung von Siliciumwasser-

---

[1]) Davy, Philosoph. Transactions (1810), 27 u. 31.

[2]) Ruhland, Schweiger 15 (1815), 417—418.

[3]) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie II. Reutlingen. (1824), 138 u. 215.

[4]) Magnus, Pogg. Ann. 17 (1829), 521.

[5]) Poggendorff, Pogg. Ann. (1848), 349.

[6]) Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. zu München (1808), S. 201.

[7]) Thénard u. Gay-Lussac, Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. zu München (1808), S. 201.

[8]) Ritter, Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. zu München (1808), S. 201.

[9]) Magnus, Pogg. Ann. 17 (1829), 521.

[10]) Wöhler u. Buff, Ann. d. Chem. 103 (1857), 218.

stoff. Siliciumhaltiges Aluminium lieferte als Kathode in neutralen Salzlösungen einen Wasserstoff, der so reich an Siliciumwasserstoff war, daß er sich an der Luft von selbst entzündete. Die Ausbeute an Siliciumwasserstoff nahm mit wachsendem Siliciumgehalt des Aluminiums zu und mit steigender Temperatur ab. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindung wurden gut untersucht und beschrieben.

Nach weiteren 6 Jahren erschien eine reichhaltige Studie von Becquerel[1]) über „Die elektrochemische Zerlegung unlöslicher Stoffe". Diese erstreckte sich auf den Schwefel, Schwefelkohlenstoff, die Sulfide von Quecksilber, Silber, Blei, Eisen und Kupfer, Carbonate, Silfate und Arseniate. Die Veranlassung zu dieser Arbeit gab eine Beobachtung von Chevreul[1]), der in einigen Mineralien geringe Mengen freier Base und Säure gefunden hatte. Becquerel vermutete, daß diese elektrolytisch entstanden waren und hoffte, durch allgemeine Experimentaluntersuchungen diese und ähnliche Naturerscheinungen aufzuklären. Zunächst wurde das elektrochemische Verhalten des Schwefels und der Sulfide untersucht. An Elektroden aus Platin, die in feinverteilten Schwefel tauchten, entstand Schwefelwasserstoff neben Wasserstoff und anodisch Schwefelsäure neben Sauerstoff. Schwefelkohlenstoff wurde an der Kathode zu Kohlenwasserstoffen und Schwefelwasserstoff reduziert und an der Anode zu Schwefelsäure und Kohlensäure oxydiert. Metallsulfide, die nicht löslich waren, wurden mehr oder weniger reduziert. Die obengenannten Sulfide lieferten Schwefelwasserstoff und gingen dabei selbst in die Metalle über. Kupferpyrit verwandelte sich in kurzer Zeit in buntgestreiftes Kupfer, das dem natürlichen ganz ähnlich war. Unlösliche Sulfate, Carbonate und Arseniate wurden ebenfalls reduziert. Faseriger Malachit wurde in metallisches Kupfer übergeführt, das die Textur des Minerals beibehielt.

Nach diesen Versuchsergebnissen machte sich Becquerel über den elektrochemischen Reduktionsmechanismus folgende Vorstellung. Der elektrische Strom verwandelt die „Elemente" des Wassers und der Salze in einen Zustand (état naissant), in dem sie mit den unlöslichen Substanzen reagieren. Eine Anschauung, die bis heute im wesentlichen unverändert geblieben ist.

Die durch Chevreul's Beobachtungen aufgeworfene Frage wird nun folgendermaßen beantwortet. In der Erde befinden sich unlösliche organische und anorganische Substanzen, die oftmals mit Salzen und Wasser in Berührung sind, die durch galvanische Ströme zersetzt

[1]) Becquerel, Compt. rend. **56** (1863), 237.

werden können. Auf diese Weise entstehen chemisch sehr wirksame Reaktionsprodukte, die ihrerseits mit den eben genannten Stoffen reagieren und Reduktion bzw. Oxydation bewirken.

Diese Tatsachen und Überlegungen sprechen immerhin für die Annahme, daß freie Metalle, Basen und Säuren in der Natur wenigstens zum Teil auf elektrochemischem Wege entstehen.

Eine interessante Beobachtung machte Grove[1]) (1863) an den Schmelzen von Phosphor und Schwefel. Wurde durch diese mittels Platinspitzen ein elektrischer Strom geleitet, so entstanden Phosphor- und Schwefelwasserstoff. Über die genaueren Entstehungsbedingungen wird nichts mitgeteilt. Es kann aber nur angenommen werden, daß die Schmelzen nicht wasserfrei waren, und der elektrolytisch gebildete Wasserstoff mit Phosphor bzw. Schwefel reagierte.

Im Gegensatz zu den bisher vorwiegend qualitativen Untersuchungen folgt 1898 von Bernfeld[2]) die erste Arbeit quantitativen Charakters. Diese und eine für die jüngsten Forschungen grundlegende Studie von Weightman[3]) (1903) sind früher schon von Fischbeck[4]) besprochen worden. In ihnen und einem großen Teil der übrigen Arbeiten wird im allgemeinen immer wieder über die elektrochemische Erzeugung der Hydride von Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Wismut und auch der Halogene berichtet. Diese werden stets erhalten an Kathoden aus den genannten Elementen oder ihren einfachen Metallverbindungen mit und ohne Zuhilfenahme einer Platinelektrode. Ihre Entstehungsbedingungen sind in einer größeren Anzahl von Arbeiten eingehend studiert worden. Von den Autoren nenne ich Gross[5]) (1895), Lorenz[6]) (1896), Ernyey[7]) (1900), Bredig[8]) (1901), Rieder[9]) (1902), Müller und Nowakowski[10]) (1905), Leblanc[11]) (1905), Hempel und Weber[12])

[1]) Grove, Jahresberichte von H. Will (1863), S. 57; Journ. chem. Soc. (2) 1 (1863), 263.

[2]) Bernfeld, Z. phys. Chem. 25 (1898), 46.

[3]) Weightman, Journ. of physical. Chem. 7 (1903), 18.

[4]) Fischbeck, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 97.

[5]) Gross, Elektrochem. Ztschr. (1895), S. 80—81.

[6]) Lorenz, Z. anorg. Chem. 12 (1896), 442.

[7]) Ernyey, Z. anorg. Chem. 25 (1900), 313.

[8]) Bredig, Anorg. Fermente, Leipzig 1901.

[9]) Rieder, Z. Elektrochem. 8 (1902), 370.

[10]) Müller und Nowakowski, Z. Elektrochem. 11 (1905), 521 u. 931; Ber. 38 (1905), 3779.

[11]) Leblanc, Z. Elektrochem. 11 (1905), 813.

[12]) Hempel u. Weber, Z. anorg. Chem. 77 (1912), 48.

(1912), Dennis und Anderson[1]) (1914), Newbery[2]) (1916), Paneth[3]) (1918), Bruylants und Michielsen[4]) (1920), Reichinstein[5]) (1921), Sand, Weeks und Worrel[6]) (1923), Weeks[7]) (1924), Kasarnowsky[8]) (1923/24), Grube[9]) (1922/24), Schuhmann[10]) (1925) und P. Fischer[11]) (1925).

Eine kleine Übersicht über die elektrochemisch dargestellten Hydride gibt auch Förster.[12])

In der Neuzeit sind noch zwei weitere beachtenswerte Arbeiten erschienen, die ich besonders erwähnen möchte. Nach vielen mühsamen Versuchen gelang Paneth[13]) (1919/20) mittels Funkenelektrolyse die Bildung von Zinn- und Bleiwasserstoff, während F. Fischer[14]) (1922/23) sich leider ohne Erfolg um die elektrochemische Hydrierung des Kohlenstoffs bemühte.

Über Gesetzmäßigkeiten der elektrochemischen Reduktion fester Stoffe war bis vor kurzem nur wenig bekannt. Die von Bernfeld[15]) und Weightman[16]) aufgefundenen sind neuerdings durch Studien an Antimonwasserstoff erweitert worden. Grube[17]) fand, daß die Hydridbildung proportional der Stromdichte zunimmt, und Weeks[18]) studierte den Einfluß der Überspannung, der Spannung, der Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionenkonzentration und der Temperatur. Die Antimonwasserstoffausbeute war umgekehrt proportional der Über-

---

[1]) Dennis u. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. **36** (1914), 882.

[2]) Newbery, Journ. chem. Soc. **109** (1916), 1361.

[3]) Paneth, Ber. **51** (1918), 1704, 1728.

[4]) Bruylants u. Michielsen, Zbl. 1920, I, 491.

[5]) Reichinstein, Z. phys. Chem. **97** (1921), 257.

[6]) Sand, Weeks u. Worrel, Journ. Chem. Soc. **123** (1923), 456.

[7]) Weeks, Rec. trav. chim. **43** (1924), 649; **44** (1925), 201, 795.

[8]) Kasarnowsky, Z. phys. Chem. **109** (1924), 287; Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 17, 33.

[9]) Grube, Lehrb. d. angew. Elektrochem. **1** (1922) 112, 137. Dresden und Leipzig. Z. Elektrochem. **30** (1924), 517.

[10]) Schuhmann, Journ. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 356.

[11]) P. Fischer, Z. Elektrochem. **31** (1925), 285.

[12]) Förster, Elektrochemie wäßr. Lös. IV. Aufl. S. 381—382. Leipzig 1923.

[13]) Paneth, Z. Elektrochem. **29** (1923), 97 u. Ber. (II) **53** (1920), 1693.

[14]) F. Fischer, Abh. z. Kenntnis d. Kohle **7** (1922/23), Arbeiten aus dem K.-W.-Inst. f. Kohleforschung.

[15]) Bernfeld, Z. phys. Chem. **25** (1898), 46.

[16]) Weightman, Journ. phys. chem. **7** (1903), 18.

[17]) Grube, Lehrb. d. angew. Elektrochem. **1** (1922), 112, 137. Dresden und Leipzig. Z. Elektrochem. **30** (1924), 517.

[18]) Weeks, Rec. trav. chim. **43** (1924), 649; **44** (1925), 201, 795.

spannung und der Temperatur, dagegen direkt proportional der Spannung und eine logarithmische Funktion der OH- bzw. H-Ionenkonzentration. Für diese Gesetzmäßigkeiten sind Formeln gegeben, die den tatsächlichen Verhältnissen gut entsprechen.

B. Das Ziel der Arbeit.

Nach den Ergebnissen von Fischbeck nahm der Nutzeffekt[1]) der elektrolytischen Reduktion fester Elektroden mit sinkender Stromstärke zu. Es war eine logarithmische Beziehung zwischen dem Anteil des Gesamtstromes, der Reduktionsarbeit leistet, und dem Gesamtstrom gefunden worden. Aus der formalen Gleichheit der Abhängigkeit der Polarisationsspannung einerseits und des Reduktionsstromes andererseits von der Gesamtstromsträke wurde geschlossen, daß die Reduktion nicht auf eine Reaktion der entladenen Wasserstoffatome oder -moleküle zurückzuführen sei, sondern daß die Anionen der Elektrodensubstanz in der Grenzfläche der Elektrode auch dann beweglich seien, wenn die Elektrodensubstanz ein metallischer Leiter ist.

Ich machte es mir zur Aufgabe, diese Annahme durch weitere Versuchsergebnisse zu bestätigen und einigen merkwürdigen Beobachtungen nachzugehen. In Form von Pulvern wurden auf Reduzierbarkeit untersucht TiO_2, WO_3, Pb_3O_4, MnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, $Ag(CN)$, HgO, $Hg(ONC)_2$, Hg_2Cl_2, HgS, Cr_2S_3, CoS, NiS, Zinkblende, Cr_3C_2, CrN und die Chromite von Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Cd, Zn, Ca und Mg.

C. Die Reduktion pulverförmiger Stoffe.

I. Die Versuchsanordnung.

Diese war bis auf kleine Änderungen dieselbe, wie sie von Fischbeck[2]) benutzt worden ist. Um den störenden Einfluß des anodisch entwickelten Sauerstoffs zu vermeiden, wurde der Anodenraum durch ein kleines Wattediaphragma abgeschlossen. Dadurch wurde gleichzeitig erreicht, daß der Katholyt, der ohne diese Verbesserung durch die Niveauschwankungen beim Aufsteigen der Wasserstoffblasen stets in den Anodenraum geführt wurde, von diesem nun

[1]) Unter dem Nutzeffekt η verstehe ich das Verhältnis des reduzierenden Stromanteils I_R zum Gesamtstrom I

$$\eta = \frac{I_R}{I}.$$

[2]) Fischbeck, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 104.

vollständig getrennt war. Um den Katholyten zur Analyse bequem entnehmen zu können, wurde dicht über der Elektrode ein Abflußrohr mit Hahn angebracht. Als Kathode diente eine kleine Bleiplatte von 22 mm Durchmesser, die mit einem Bleistiel verschmolzen war. Als Elektrolyt wurde wieder eine 2%ige Schwefelsaure verwendet. Die obengenannten Stoffe kamen als Pulver auf der Bleikathode zur Reaktion. Der Reduktionsverlauf wurde wie früher durch Vergleich des an der Versuchskathode entwickelten Gases mit einem Wasserstoffcoulometer verfolgt und auch gelegentlich mit dem Millicoulometer von Fischbeck[1]) untersucht.

II. Verlauf der Reduktionen.

1. Titansäure, TiO_2.

Das weiße, auf die Kathode geschichtete Pulver färbt sich von unten herauf graublau. Die Reduktion findet also an der Grenzfläche Kathode/Pulver statt. Der Elektrolyt wird hellviolett und enthält Titan(3)-Ionen. Diese wurden mit $KMnO_4$ und H_2O_2 nachgewiesen. Der Nutzeffekt ist bei größeren Stromdichten (I_d in Milliampere pro Quadratzentimeter) sehr klein und wird erst von 2,5 Milliampere/cm² an abwärts nennenswert. Bei $I_d = 0{,}5$ erreicht er einen Wert von 18%. Tabelle 1 enthält weitere Daten, die zur Veranschaulichung von Fig. 1 aufgezeichnet sind.

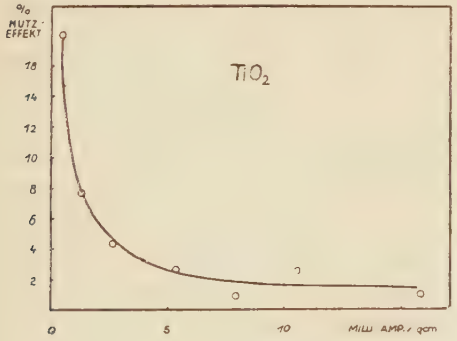

Fig. 1.

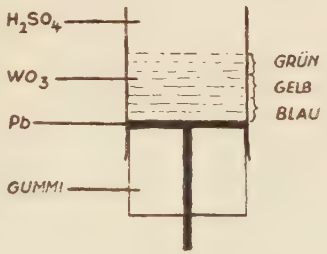

Fig. 2.

2. Wolframsäure, WO_3.

Die Reduktion erfolgt im wesentlichen an der der Bleikathode zugewandten Seite des Pulvers, aber auch zum geringen Teil an dessen Oberfläche. Der untere Teil des Pulvers wird tiefblau, der obere grün, während die Mitte zunächst gelb bleibt (Fig. 2). Die

[1]) Fischbeck, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 109.

Stromausbeute beträgt 100%, bis der größte Teil des gelben Wolfram(6)-Oxydes zum blauen Wolfram(5)-Oxyd reduziert worden ist. Alsdann folgt bis zur vollständigen Reduktion bei gleichbleibender Stromstärke ein beständiges Sinken des Nutzeffektes.

3. Mennige, Pb_3O_4.

Die Reduktion schreitet von oben nach unten fort. Auf dem roten Mennigepulver bilden sich schöne dunkelblaue Bleikriställchen. Eine geringe Reduktion findet auch in der Nähe der Elektrode statt. Der Nutzeffekt ist zunächst 100% und nimmt in dem Maße ab, als freies Blei entsteht. Es bilden sich Bleifäden und Nadeln, an deren Spitzen sich Wasserstoff entwickelt, sobald sie die Oberfläche des Pulvers erreichen.

4. Bleiglätte, PbO.

Bleiglätte verhält sich wie Mennige. Das gelbe Pulver wird von oben nach unten grau bis schwarz. Es entstehen ebenfalls Bleikristalle auf dem Pulver. Die Reduktion verläuft zunächst ohne H_2-Entwicklung. Mit fortschreitender Zeit wird mehr H_2 gebildet.

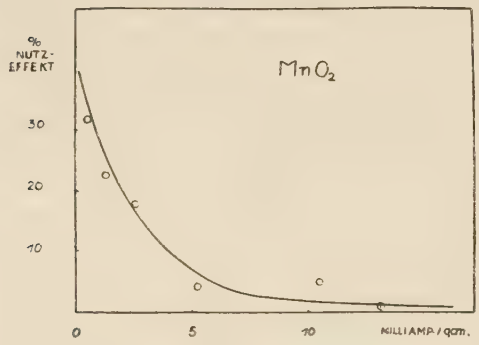

Fig. 3.

5. Braunstein, MnO_2.

Seltsamerweise wird beim Braunstein, der oft als Depolarisator verwendet wird, ein verhältnismäßig kleiner Nutzeffekt gemessen. Dieser betrug im günstigsten Falle 30%. Auch hier wird eine Abnahme desselben mit steigender Stromdichte beobachtet. Als Beleg geben wir in Tabelle 1 und Fig. 3 einige Werte wieder.

6. Aluminium-, Eisen(3)- und Chrom(3)-Oxyd.

Diese Oxyde ließen sich nicht merklich reduzieren, gleichgültig, ob sie kristallisiert oder amorph vorlagen. Beim Al_2O_3 und Fe_2O_3 wurde ein Nutzeffekt von etwa 1% gemessen, der wohl auf Reduktion von Beimengungen oder auf Adsorption von Wasserstoff zurückzuführen ist. Beim Cr_2O_3 war dieser stets Null.

7. Silbercyanid, Ag(CN).

Dieses Salz wird ebenso wie die Silberhalogenide ohne H_2-Entwicklung zu Silber reduziert. Die Reduktion findet an der Grenzfläche Pulver/Elektrolyt und an der Elektrode statt.

8. Quecksilberoxyd, HgO.

Auch hier erfolgt Reduktion an der Berührungsfläche HgO/Elektrolyt und unmittelbar an der Kathode. Auf dem Pulver sammeln sich glänzende Quecksilbertröpfchen, und eine Platinelektrode ist in wenigen Minuten mit Hg bedeckt. Der Nutzeffekt, der anfänglich 100% beträgt, nimmt mit fortschreitender Reduktion ab. Während beim Silber und Blei die Bildung von Metallfäden möglich ist, ist dies beim Quecksilber nicht der Fall. Trotzdem findet Reduktion an der Grenzfläche Pulver/Elektrolyt statt.

9. Knallquecksilber, $Hg(ONC)_2$.

Dasselbe wird quantitativ zu Quecksilber reduziert, das sich in Form kleiner Kügelchen auf dem Pulver sammelt. Da die gleichzeitig entstehende freie Knallsäure sich sofort zersetzt, kann man Knallquecksilber nach diesem Verfahren ohne Gefahr vernichten.

10. Kalomel, Hg_2Cl_2.

Es ist in der analytischen Chemie bekannt, daß bei der elektrolytischen Bestimmung des Quecksilbers[1]), wenn dieses als Quecksilber(2)-Chlorid vorliegt, im Laufe der Elektrolyse Quecksilber(1)-Chlorid ausfällt und dieses im festen Zustand an der Platinkathode zu metallischem Quecksilber reduziert wird.

Ich beobachtete, wie auch früher bei den oben besprochenen Blei- und Quecksilberpräparaten, daß die Reduktion außer an der Kathode selbst auch an der Grenzfläche Kalomel/Elektrolyt beginnt. Auf dem Pulver entstanden wieder Quecksilbertröpfchen, und dieses wurde von der Elektrode her grau. Der Nutzeffekt ist am Anfang 95%, nimmt aber mit der Zeit zunächst rasch und alsdann langsam ab. Den zeitlichen Reduktionsverlauf zeigt Fig. 4.

Es folgen zwei verschiedene Reduktionsprozesse aufeinander. Zuerst wird das im Kalomel vorhandene Hg(2)-Chlorid zu Hg(1)-Chlorid reduziert und dann dieses zu Quecksilber. Die Stromausbeute ist im ersten Prozeß erheblich besser als im zweiten. Wegen der größeren Löslichkeit des Sublimats wird anfangs das gelöste Quecksilber ein-

[1]) Treadwell, Analyt. Chem. 2 (1922), 142.

fach elektrolytisch abgeschieden. Die Abhängigkeit von der Stromdichte veranschaulichen Tabelle 1 und Fig. 5.

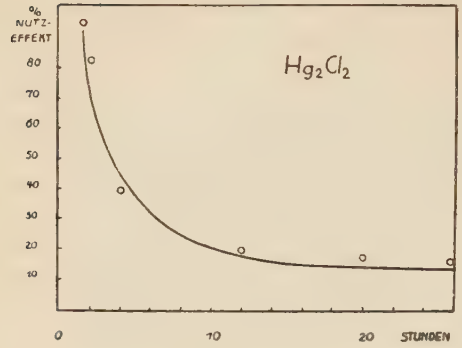

Fig. 4.

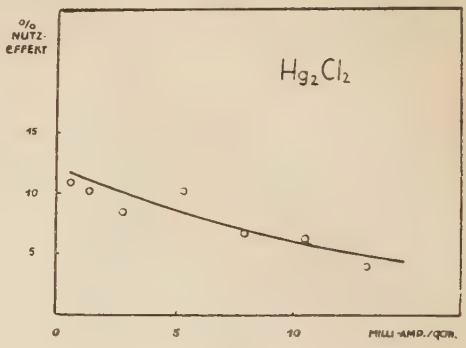

Fig. 5.

Tabelle 1.

Nutzeffekt.

Milliamp./cm²	TiO_2	MnO_2	Hg_2Cl_2	Milliamp./cm²	Cr_2S_3
0,53	18,1	31,9	10,9	0,53	27
1,32	7,6	22,4	10,2	1,06	23
2,65	4,3	18,1	8,4	2,12	17
5,30	2,6	4,3	10,3	3,18	9
7,95	0,9	2,6	6,8	3,95	3
10,60	2,6	5,2	6,3	5,30	0
73,25	0,9	0,9	4,0	—	—

11. Quecksilbersulfid, HgS.

Die Reduktion der roten sowie der schwarzen Modifikation nahm denselben Verlauf und erfolgte sowohl an der Elektrode, als auch an der Grenzfläche Pulver/Elektrolyt. Es entstanden wieder die Quecksilberkügelchen auf dem Pulver, und eine Platinelektrode war nach kurzer Zeit mit Quecksilber bedeckt. Der Nutzeffekt ist anfangs 100% und nimmt mit fortschreitender Elektrolyse ab. Bei dem natürlichen Zinnober war die Stromausbeute zunächst 70% und nahm auch mit der Zeit bedeutend ab.

12. Chrom(3)-Sulfid, Cr_2S_3.

Dies Präparat wurde nach einer Vorschrift von Moissan[1]) hergestellt. Die Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Stromdichte konnte hier wieder gut studiert werden.

[1]) Moissan, Compt. rend. **90** (1880), 817 u. 1357.

Erst bei Strömen, die kleiner als 20 Milliampere waren, begann eine schwache Reduktion und diese nahm mit sinkender Stromstärke bedeutend zu (Fig. 6). Entsprechend der Schwefelwasserstoffbildung ging Chrom als dreiwertiges Ion in Lösung. Diese oft beobachtete Erscheinung der Zunahme des Nutzeffektes mit sinkender Stromdichte scheint demnach ganz allgemein zu gelten.

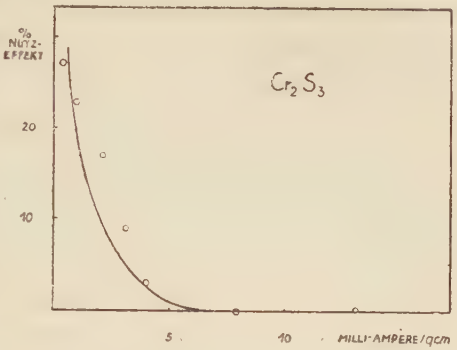

Fig. 6.

13. Kobalt(2)- und Nickel(2)-Sulfid, CoS und NiS.

Die Sulfide wurden durch Fällen von Kobalt- und Nickelsulfatlösungen mit Schwefelammonium in der Kälte erhalten. Nach sorgfältigem Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Kohlensäurestrom wurden sie zur Reduktion gebracht. Als Elektrolyt diente 2%ige Schwefelsäure. Die Stromdichte wurde zwischen 0,5 und 20,0 Milliampere pro Quadratzentimeter variiert. Sowohl beim Kobalt- als auch beim Nickelsulfid wurde eine bedeutende Reduktion beobachtet. Es entstanden beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, während die Metalle zum Teil in Lösung gingen. Der Elektrolyt färbte sich rot bzw. grün. Der Nutzeffekt betrug in beiden Fällen anfangs 100% und sank bei $J_d = 5{,}3$ Milliampere pro Quadratzentimeter im Laufe einiger Stunden auf 10% bei CoS und auf 15% beim NiS. Bei kleineren Stromdichten nahm der Anteil des Gesamtstromes, der Reduktionsarbeit leistete, wieder zu. Einige Werte in Tabelle 2 mögen als Beleg dienen.

Tabelle 2.
Nutzeffekt.

Milliamp./cm²	CoS	NiS
7,9	10,0	14,6
5,3	12,5	12,5
1,3	30,0	50,0
0,5	23,6	42,0

14. Zinkblende.

Zur Verwendung kam ein deutsches Mineral unbekannter Fundstätte. Es wurde als feines Pulver auf die Kathode geschichtet. Ob-

wohl die elektrische Leitfähigkeit der Zinkblende fast Null ist, gelang es dennoch, diese durch kathodische Polarisation aufzuschließen. Es wurden größere Mengen Schwefelwasserstoff im Kathodengas und mit $(NH_4)_2S$ ansehnliche Zinkniederschläge im Katholyten erhalten. Die Stromdichte war im Mittel 10 Milliampere pro Quadratzentimeter.

15. Chromcarbid, Cr_3C_2.

Dieses nach einer Vorschrift von Ruff[1]) hergestellte Präparat lieferte bei kathodischer Polarisation nicht Chrom(3)-Ionen und Kohlenwasserstoffe, wie man erwarten sollte, sondern Chromsäure und CO_2.

16. Chromnitrid, CrN.

Dasselbe war nach einem von Vaning[2]) mitgeteilten Verfahren angefertigt. Es lieferte ebenso wie das Carbid bei kathodischer Polarisation CrO_3. Gleichzeitig fand Reduktion zu NH_3 statt.

Dieses merkwürdige Verhalten, das später auch bei Chromiten beobachtet worden ist, wird im nächsten Abschnitt gedeutet werden.

D. Zur Kenntnis der Chromite.

I. Die Herstellung der Chromite.

Das elektrochemische Verhalten der Chromite erregte unsere Aufmerksamkeit, weil sich diese bei kathodischer Polarisation ungewöhnlich verhielten. Es wurde deshalb eine Anzahl dieser Stoffe dargestellt.

Moissan[3]) und Dufau[4]) stellten Chromite durch Schmelzen von Gemischen der Oxyde im Kohlelichtbogen her. Es hat sich aber gezeigt, daß ein Schmelzen nicht nötig ist. Chromoxyd reagiert vielmehr mit Metalloxyden bereits im festen Zustand, und zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon beträchtlich bei Temperaturen, die weit unter dem Schmelzpunkt liegen. Es wurde am System Cr_2O_3–Cu_2O der zeitliche Verlauf der Chromitbildung bei verschiedenen Temperaturen studiert. Zu dem Zweck wurde ein feinpulvriges Gemisch molekularer Mengen von Cr_2O_3 und Cu_2O in einem Platinwiderstandsofen erhitzt und von Zeit zu Zeit eine Probe zur Analyse entnommen. Als Reaktionsgefäß diente ein unglasierter Porzellantiegel. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pt-Pt·Rh-Thermo-

[1]) Ruff, Z. anorg. u. allg. Chem. **104** (1918), 27.
[2]) Vanino, Präp. Chem. **1** (1925), 706.
[3]) Moissan, Ann. chim. phys. (7) **4** (1895), 136.
[4]) Dufau, Compt. rend. (II) **121** (1895), 689; (I) **122** (1896), 1125.

Elementes gemessen und auf $\pm 10^0$ C konstant gehalten. Die Reaktionsprodukte wurden mit kalter, halb konzentrierter Salpetersäure extrahiert und das in Lösung gegangene Kupfer als $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ colorimetrisch bestimmt. Die Differenz zwischen der so gefundenen Kupfermenge und der in dem Gemisch tatsächlich vorhandenen ergab den Betrag, der an der Reaktion teilgenommen hatte.

Es zeigte sich, daß schon bei 400^0 C ein bemerkenswerter Umsatz stattfindet, der nach 100 Minuten 20% betrug. In der gleichen Zeit hatten bei 600^0 C bereits 70% der Masse reagiert. Die Reaktion

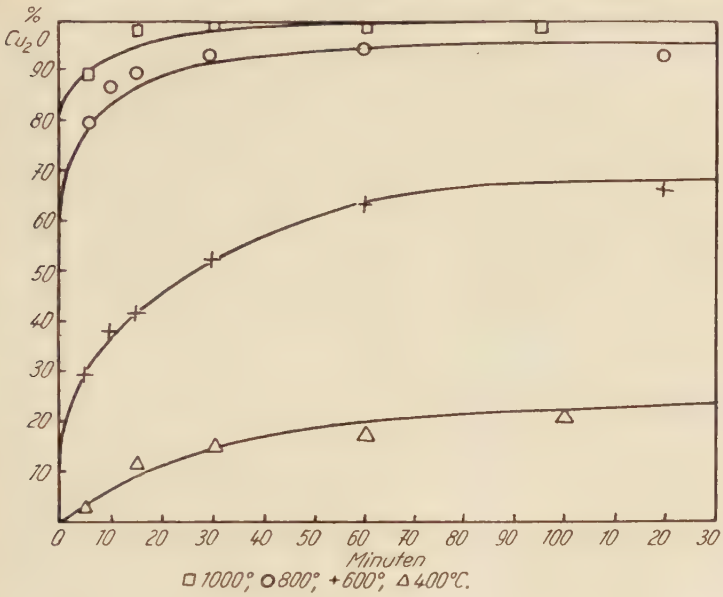

Fig. 7.

verlief bei 800^0 C bedeutend rascher und war schließlich bei 1000^0 C nach wenigen Minuten vollständig. In Fig. 7 sind die experimentellen Befunde wiedergegeben.

Ich erhitzte Mischungen von Cu_2O, FeO, CoO, NiO, MnO, CdO, ZnO, CaO und MgO mit Cr_2O_3 bei einem Überschuß von 10% der variierten Komponente in Porzellantiegeln in einem Tammannofen bei 1000—1500^0 C. Die Reaktionsprodukte, die bisweilen stark gesintert waren oder zusammenhängende poröse Stücke bildeten, wurden im gepulverten Zustand mit konzentrierter HCl oder NHO_3 dreimal extrahiert, um den Überschuß der löslichen Komponente zu entfernen. Die zurückbleibenden, völlig unlöslichen Pulver waren verschieden grün (Ca-, Mg-, Cd-, Ni-, Co-Chromit), blau (Cu(1)- Chro-

mit, grau (Zn-Chromit), braun (Mn(2)-Chromit) und schwarz (Fe(2)-Chromit). War die Farbe schon ein Anhalt für die Vermutung, daß neue chemische Individuen entstanden waren, so bot die Analyse, die an Cu(1)- und Ca-Chromit ausgeführt wurde, den Beweis.

Cu(1)-Chromit			Ca-Chromit		
Komp.	ber. %	gef. %	Komp.	ber. %	gef. %
Cu_2O	42,09	40,88 42,48	CaO	26,96	27,00 26,50
Cr_2O_3	57,91	59,12 57,52	Cr_2O_3	73,04	73,00 73,50

Zum Schmelzen der Chromite verwendet man am besten, um Reduktion zu vermeiden, keinen Kohlelichtbogen wie Moissan. Auch kann man weder Kohletiegel noch solche aus sauren oder basischen Oxyden benutzen. Hingegen hat sich folgende Anordnung bewährt (Fig. 8). Zwischen zwei wassergekühlten Kupferelektroden *E* wurde innerhalb eines kleinen Schamottetiegels *S* ein Lichtbogen erzeugt. Die untere Elektrode, die sich in dem Boden des Tiegels befand, brauchte nicht so stark gekühlt zu werden wie die obere, da sie von dem Chromitpulver *P* bedeckt war, und der Lichtbogen zwischen diesem und der oberen Elektrode überging. Die Chromitschmelze kommt auf diese Weise gar nicht mit der Tiegelwand in Berührung. Sie ist ganz in das ungeschmolzene Pulver eingebettet. Bei einer Stromstärke von 10 Amp. (220 Volt) war der Lichtbogen von genügender Wirksamkeit, um größere Schmelzen auszuführen. In diesem Ofen konnten Kupferchromit und Eisenchromit zusammengeschmolzen werden. In letzterem Falle wurde über die obere Kupferelektrode ein Eisenmantel geschoben. Die Schmelztemperatur betrug etwa 2000° C.

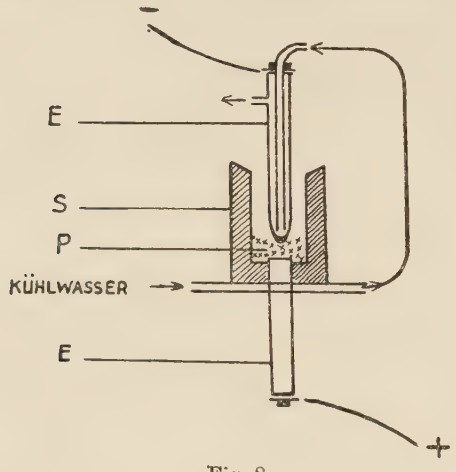

Fig. 8.

Beim Schmelzen des Kupfer(1)-Chromits entstand ein grauer Rauch, der sich auf einer kalten Glasplatte niederschlug. Auf der äußeren Wandung eines mit kaltem Wasser gefüllten Reagenzglases konnten ansehnliche Niederschläge erhalten werden. Das Sublimat

war blaugrau und unlöslich in Säuren. Die Farbe ließ zunächst vermuten, daß es sich um verdampften Kupferchromit handelte. Eine nähere analytische Prüfung jedoch ergab die Abwesenheit von Kupfer. Es konnte vielmehr Chrom nachgewiesen werden, so daß dessen Oxyd allein in Frage kam.

II. Die Erscheinungen bei der kathodischen Polarisation der Chromite.

1. Das allgemeine Verhalten der Chromite.

a) Die Chromsäurebildung.

Bei dem Versuch, natürlichen Chromeisenstein in pulverförmigem Zustand zu reduzieren, wurde nicht, wie zu erwarten war, 3- bzw. 2-wertiges Chrom und Eisen erhalten sondern seltsamerweise fast nur Chromsäure[1]) (diese wurde stets mit $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ und $KMnO_4$ titriert) neben sehr wenig Eisen und Chrom in der dreiwertigen Form. Wie der natürliche Chromeisenstein verhielten sich eine Reihe künstlich dargestellter Chromitpulver. So lieferten bei der kathodischen Polarisation die Chromite des Fe, Cu, Ca und Mg Chromsäure, während der Effekt bei den übrigen Chromiten des Co, Ni, Mn, Cd und Zn ausblieb.

b) Nachweis von Zwischenelektroden.

Die oben beobachtete Erscheinung kann nur so gedeutet werden, daß die Chromitteilchen als Zwischenelektroden wirken und an ihnen anodisch mit sehr viel besserer Stromausbeute Oxydation stattfindet als kathodisch Reduktion. Dies konnte auch tatsächlich bestätigt werden (vgl. c). Die reduzierende Wirkung des an der Bleikathode entwickelten Wasserstoffs mußte von untergeordneter Bedeutung sein. Für die Annahme der Zwischenelektroden spricht die Beobachtung, daß an der Versuchskathode mehr Gas entwickelt wird, als nach dem Faraday'schen Gesetz zu erwarten ist (bis zu 150% der berechneten Menge), und daß das Kathodengas stets Sauerstoff enthält.

Modellversuche mit Wolfram- und Chrompulver bestätigen diese Ansicht. In Gegenwart von verdünnter HNO_3, die eine Aktivierung des Cr und damit ein in Lösunggehen als Cr(2)-Ion verhindert, liefert Chrompulver kathodisch polarisiert Chromsäure.

Ein Stückchen Chrom, das in einigem Abstand von den Elektroden in ein elektrolytisches Feld gebracht war, ging unter Gasentwicklung als Chromsäure und kathodisch zweiwertig in Lösung. An einem anderen Stück wurde Passivierung am positiven Pol und

[1]) Dieselbe Erscheinung ist an Cr_3C_2 und CrN beobachtet worden (vgl. S. 18).

eine entsprechende Sauerstoffentwicklung beobachtet. Die Stromstärke betrug 0,1 bis 0,5 Ampere (J_a = 0,07—0,35 Amp./cm²).

An einem Stück Chromit, das an Stelle des metallischen Chroms in die Strombahn gebracht war, blieb der Effekt wegen der geringen Leitfähigkeit des Minerals aus.

Das Chromitstückchen *c* wurde deshalb mit Siegellack *s* in ein Glasrohr *a* (Fig. 9) mit seitlichem Ansatz *b* von etwa 2 cm Durchmesser und 15 cm Höhe dicht eingekittet und das so verschlossene Rohr mit 2%iger Schwefelsäure gefüllt. Dieses wurde in ein kleines Becherglas *g* getaucht, in dem sich derselbe Elektrolyt befand. Die Stromzufuhr wurde durch die Pt-Elektroden e_1 und e_2 bewerkstelligt. Das am Chromit kathodisch oder anodisch entwickelte Gas konnte über einem kleinen Trichter *d* aufgefangen und in der Kapillaren *k* gemessen werden.

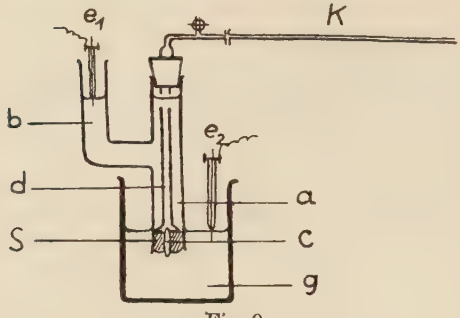

Fig. 9.

Zusammengeschmolzene Stückchen aus Eisen(2)- und Kupfer(1)-Chromit zeigten das erwartete Verhalten. Sie lieferten an der anodisch polarisierten Seite Chromsäure und wurden auf der kathodisch polarisierten Seite reduziert. Diese wurde beim Kupfer(1)-Chromit von gebildetem Kupfer rot gefärbt, während jene der Farbe nach unverändert blieb. Ebenfalls konnten beim Eisen(2)-Chromit keine sichtbaren Veränderungen gefunden werden.

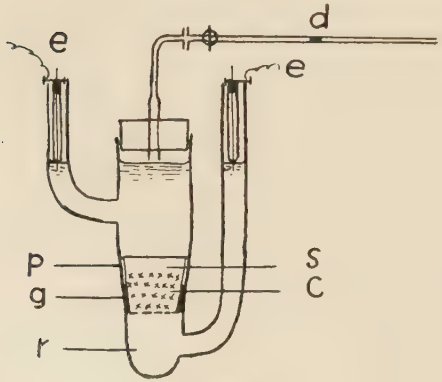

Fig. 10.

Um auch an dem Pulver die Zwischenelektrodenwirkungen zu bestätigen, wurde ein kleiner Apparat angefertigt, der in Fig. 10 abgebildet ist. Das Chromitpulver *c* wurde 3 cm hoch in den Siebtiegel *s* gefüllt, der mittels eines Gummiringes *g* in das verjüngte Rohr *r* eingesetzt war. Der Raum zwischen Gefäß und Tiegelwand

wurde mit Paraffin p ausgegossen. Der ganze Apparat wurde mit 2%iger Schwefelsäure gefüllt und die Platinelektroden e an einen Spannungsteiler gelegt. Bei einer Stromstärke von 1 Ampere war die Gasentwicklung so, daß der Sperrtropfen d sich gleichmäßig bewegte und der Versuch beliebig oft wiederholt werden konnte. Gleichzeitig wurde Chromsäure nachgewiesen.

Daß eine sehr viel größere Stromstärke nötig ist, um die im Tiegel befindliche Chromitmasse zur Gasentwicklung zu veranlassen, wird man darauf zurückführen müssen, daß an der Kathode der Elektrolyt durch Überführung seine Schwefelsäure verliert und damit das Verhältnis der Leitfähigkeiten zugunsten der Chromitteilchen verschoben wird.

c) Der Nutzeffekt bei anodischer Oxydation und kathodischer Reduktion.

Es wurde unter Benutzung der in Fig. 9 abgebildeten Versuchssuchsanordnung die Oxydation und Reduktion des Kupfer(1)-Chromits studiert. Der von der Chromitelektrode c entwickelte Sauerstoff bzw. Wasserstoff wurde dilatometrisch gemessen. Die Strom-

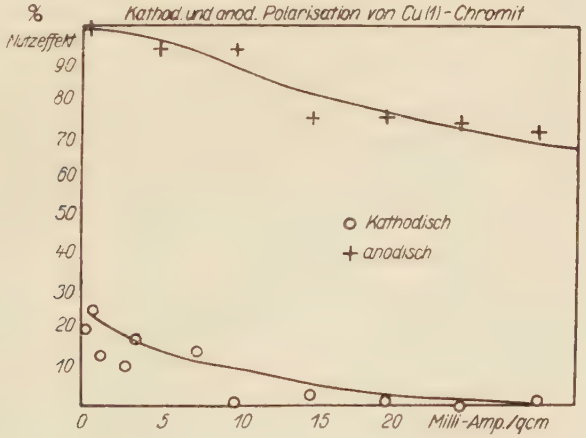

Fig. 11.

richtung war im Falle der Oxydation $e_2(+) - e_1(-)$. Reduktion wurde durch Umpolen erreicht.

Die Nutzeffekte waren sehr verschieden. Die anodische Oxydation erfolgte mit weit besserer Stromausbeute als die kathodische Reduktion. In beiden Fällen war der Anteil des Stromes, der Oxydation bzw. Reduktion bewirkte, um so größer, je kleiner die Stromdichte war. In Fig. 11 sind einige Werte eingetragen. Bei $J_a \sim$

1 Milliampere/cm² erfolgt die Oxydation mit 100%, dagegen die Reduktion nur mit 20% Nutzeffekt. Die im Abschnitt b gemachte Annahme ist damit bestätigt.

2. Beobachtungen am natürlichen Chromit.

a) Das zwischenelektrodische Verhalten.

Während die synthetischen Chromite sich bei zwischenelektrodischer Polarisation normal verhielten, indem sie anodisch oxydiert und kathodisch reduziert wurden, wurde beim natürlichen Chromit ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet. An einem Stück Chromeisenstein, das so in ein elektrolytisches Feld gebracht wurde, das der Gesamtstrom das Mineral durchfließen mußte, entstand auf der kathodisch polarisierten Seite Chromsäure. Der Versuch konnte unter Anwendung der in Fig. 9 abgebildeten Anordnung beliebig oft wiederholt werden Im Laufe eines Tages wurde der Katholyt deutlich gelb, während der Anolyt farblos blieb. Die Chromsäure wurde in der üblichen Weise mit H_2O_2 nachgewiesen. Bei einer Stromstärke von etwa 1 Milliampere (220 Volt) war nach 3 Tage die Farbe wesentlich gelber geworden, und die Lösung enthielt nur 0,48 Millimol CrO_3. Die während der Elektrolyse auftretende Gasentwicklung war zu gering für eine Messung.

Um festzustellen, ob die Chromsäure aus etwa in dem Chromit vorhandenem Chromat entstanden war, wurde eine größere Menge des gepulverten Minerals mit 30%iger Schwefelsäure 6 Stunden lang extrahiert. Während in dem Filtrat Eisen und Chrom in beträchtlichen Mengen als dreiwertige Ionen gefunden wurden, fiel der Nachweis von Chromsäure negativ aus.

Ich machte es mir nun zur Aufgabe, die Ursachen des merkwürdigen Verhaltens des natürlichen Chromits bei zwischenelektrodischer Polarisation aufzufinden.

b) Das elektrodische Verhalten.

Wurde die Schwefelsaure in dem Becherglas g (Fig. 9) durch Quecksilber ersetzt, so blieb der Effekt der Chromsäurebildung aus, wenn die Stromrichtung $e_2(-)—e_1(+)$ war. Der Chromit blieb in bezug auf die Lösung Kathode. Erst durch Umpolen konnte die Chromsäureentwicklung wieder hervorgerufen werden. Sie war also offenbar eine Folge anodischer Polarisation.

Der Aufschluß des Chromeisensteins zu Chromsäure stellt zweifellos einen Oxydationsvorgang dar. Ein solcher ist aber nicht möglich, wenn tatsächlich eine kathodische Polarisation erfolgt. Ferner ist

nicht einzusehen, warum ein natürlicher Chromit sich prinzipiell anders verhalten soll als ein künstlicher.

Um Bedenken hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Minerals hinwegzuräumen, wurde dies analysiert. Neben Eisen und Chrom konnten jedoch nur geringe Mengen Aluminium, Magnesium und Mangan nachgewiesen werden. Überdies verhielt sich ein Chromit aus Norwegen ebenso wie ein solcher aus Kleinasien. Ich vermute nun, daß die Chromsäure auch dann anodisch gebildet wird, wenn der Chromit als Zwischenelektrode fungiert und unter dem Einfluß des Spannungsgefälles durch das Mineral diffundiert.

Der Chromeisenstein wird wie Eisenoxyd und Chromoxyd positiv gegen Wasser geladen sein. Ein Versuch in verdünnter Schwefelsäure zeigte tatsächlich eine Kataphorese von suspendierten Chromitteilchen an die Kathode. Der Elektrolyt wird also durch die Poren des Chromeisensteins hindurch (Fig. 9) an die Anode wandern und so die ebenfalls auf die Anode hingerichtete Wanderung der Chromationen durch die Poren beschleunigen.

Ich widmete daher meine Aufmerksamkeit der Struktur des Minerals.

III. Die Struktur des Chromeisensteins.

1. Einige Arbeiten über unipolare Leiter.

Bevor ich meine eigenen diesbezüglichen Versuche schildere, möchte ich über die Ergebnisse einiger älterer Arbeiten berichten. Das auffällige Verhalten verschiedener künstlicher und natürlicher Stoffe für die Elektrizitätsleitung eine Stromrichtung zu bevorzugen, eine Eigenschaft, die wir auch am Chromit vorfanden, war mehrmals beobachtet und untersucht worden. O. Weigel[1]) war es gelungen, die sich zum Teil widersprechenden älteren Beobachtungen zu ordnen und das Wesen der „unipolaren Leitfähigkeit“ aufzuklären. Es stellte sich heraus, daß diese keine spezifische Materialeigenschaft ist, sondern durch die poröse Struktur jener Stoffe bedingt ist. Diese konnte durch osmotische Versuche an Schwefel, Selen, Sulfiden und Oxyden nachgewiesen werden. Die Porosität dieser Stoffe ermöglicht Absorption von Wasser und Gasen, die den Leitungswiderstand mindestens mitbestimmen. In der Tat konnte Weigel am Selen eine rasche Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Austrocknung feststellen.

[1]) O. Weigel, Neues Jahrb. f. Mineral. Beil. 21 (1907), 325.

Nach Weigel ist die von Braun[1]) und Bernfeld[2]) an verschiedenen Sulfiden beobachtete Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Richtung, Intensität und Dauer des elektrischen Stromes auf die Veränderung des Elektrolyten in den Kapillaren zurückzuführen. Diese Eigenschaften bieten also umgekehrt die Möglichkeit, die Porosität eines bekannten Stoffes zu erkennen. Wir konnten in der Tat den Nachweis der Porosität des natürlichen Chromeisensteins erbringen.

2. Nachweis der Ionendurchlässigkeit.

Ein Chromitscheibchen c von etwa $^1/_2$ cm² Fläche und 2 mm Stärke wurde mittels Siegellack und Wachs w auf ein Glasrohr r dicht aufgekittet. Das so geschlossene Rohr wurde mit $^1/_2$%iger Salzsäure gefüllt und in ein Bechergläschen b mit 2%iger Schwefelsäure getaucht.

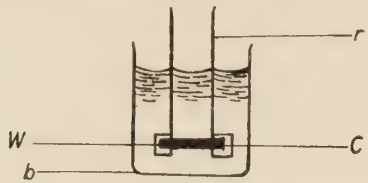

Fig. 12.

Von Zeit zu Zeit wurden dem Röhrchen r unter Benutzung eines Kapillarhebers Proben entnommen und mit $BaCl_2$ auf SO_4- Ionen geprüft. In der Tat zeigte sich das erwartete Verhalten. Es wurden deutliche Trübungen von $BaSO_4$ ergalten, die mit der Zeit zunahmen. Bei gleichzeitiger Elektrolyse (vgl. Fig. 9) erfolgte die Diffusion erheblich rascher, wenn der Strom die Richtung $e_1(+)$ — $e_2(-)$ hatte.

3. Nachweis größerer Poren.

Ein weiterer Versuch erwies das Vorhandensein recht großer Poren. Es wurde ein größeres Chromitstückchen von etwa 1 cm³ Volumen mit Siegellack in ein Glasrohr von 2 cm Durchmesser dicht eingekittet und dieses zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Das Rohr wurde mittels eines durchbohrten Gummistopfens, dessen Öffnung mit einem Deckgläschen bedeckt war, verschlossen. Durch einen im oberen Teil des Rohres angebrachten Hahn konnte evakuiert werden. Sobald das Vakuum genügend groß war, etwa 20 mm Quecksilber, konnte durch das Schaugläschen das regelmäßige Entweichen von Bläschen auf dem Chromit beobachtet werden. Der Versuch konnte beliebig oft wiederholt werden.

[1]) Braun, Pogg. Ann. **153** (1874), 556; Wied. Ann. 1 (1877), 95; 4 (1878), 476; **19** (1883), 340.

[2]) Bernfeld, Z. phys. Chem. **25** (1898), 46.

4. Elektrochemischer Nachweis der Porosität.

Die Leitfähigkeit des Chromeisensteins ist außerordentlich gering. Ein Stückchen von 3—4 cm³ Größe gestattet unter Anwendung einer Spannung von 220 Volt einen Stromdurchgang von ungefähr 1 Milliampere, wonach sich dessen Widerstand zu etwa $22 \cdot 10^4$ Ohm berechnet.

Nachdem es nun gelungen war, den porösen Aufbau des Chromits nachzuweisen, war zu erwarten, daß dessen Leitfähigkeit zunehmen mußte, wenn es gelang, die Poren mit einem Leiter zu füllen. Dies konnte am einfachsten dadurch erreicht werden, daß das Mineral in verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde der Chromit aus der Säure entfernt und mit destilliertem Wasser

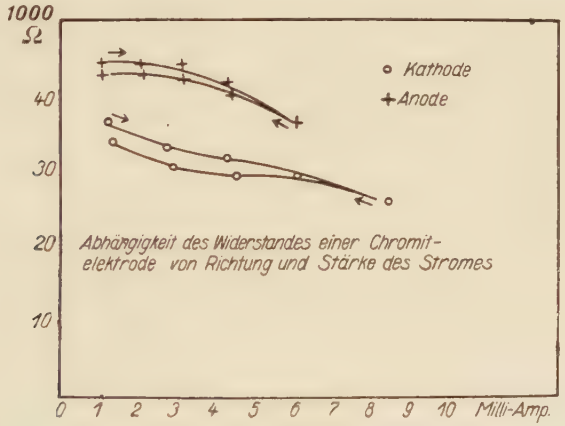

Fig. 13.

bis zum Verschwinden der SO_4-Reaktion gewaschen. Die gut getrockneten Stücke von etwa 3 cm³ Größe wurden wieder als Zwischenelektrode (Fig. 9) eingekittet und auf ihre Leitfähigkeit geprüft. Der Widerstand war auf $^1/_6$—$^1/_8$ des ursprünglichen Wertes gesunken.

Es wurde nun die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Richtung, Stärke und Dauer des Stromes studiert, sowohl an der Zwischenelektrode (Fig.9) als auch bei alleiniger kathodischer oder anodischer Polarisation. In den beiden letzteren Fällen wurde die Schwefelsäure in dem Bechergläschen *g* wieder durch Quecksilber ersetzt. Die Messungen der Stromstärke wurden rasch nach je 5 Minuten Pause vorgenommen, um eine Erwärmung des Elektrolyten in den Kapillaren der Chromite zu verhindern. Fig. 13 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Widerstand und Stromstärke.

Der Widerstand ist bei kathodischer Polarisation offenbar kleiner als bei anodischer und nimmt in beiden Fällen mit der Stromstärke ab. Den Widerstand des Chromites als Zwischenelektrode in Abhängigkeit von der Stromstärke zeigt Fig. 14. Der Widerstand wurde aus der Stromstärke und Spannung berechnet, nachdem sich gezeigt hatte, daß die mit Wechselstrom und WHEATSTONE'scher Brücke ermittelten Werte nur unwesentlich verschieden waren. Daraus geht hervor, daß nicht galvanische Polarisation die Ursache der Widerstandsänderung ist. Beim Auftreten von gegenelektromotorischen

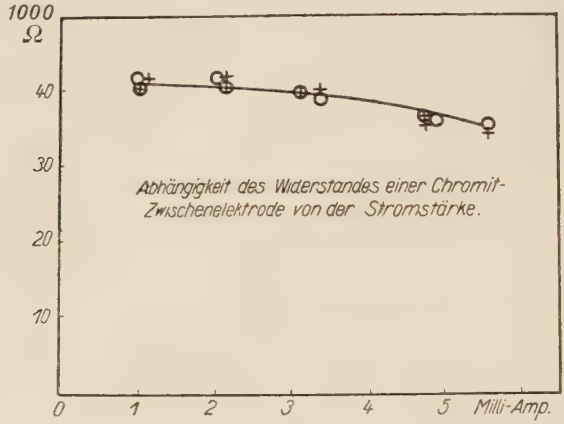

Fig. 14.

Kräften müßte der mit Wechselstrom bestimmte Widerstandswert kleiner sein als der nach dem OHM'schen Gesetz berechnete.

Der Verlauf der Widerstandskurven hängt von unübersehbaren Zufälligkeiten ab und ist unter Benutzung ein und desselben Stückes nicht reproduzierbar. Die Figg. 13 und 14 geben die typische Gestalt der Kurven an. Im allgemeinen ist der Widerstand bei kathodischer Polarisation kleiner als bei anodischer. Die Ursache dieser Erscheinung ist in der Veränderlichkeit des Elektrolyten und der Menge des Gases in den Poren zu suchen. Temperatureinflüsse können nicht hineinspielen, da der Strom nur während der Messung des Widerstandes floß und diese 2—3 Sekunden dauerte. Die Temperaturerhöhung pro Sekunde kann bei 5 Milliampere 220 Volt und 20 g Chromit höchstens 0,065° C pro Sekunde betragen.

Was die zeitliche Änderung des Widerstandes angeht, so ist zu bemerken, daß der Widerstand nach anfänglicher Abnahme in den ersten Minuten bei längerer Dauer bis zu einigen Stunden auf mehr

als das Doppelte des Anfangswertes steigt (80000 Ohm). Die Poren des Minerals füllen sich mit Gas.

Geht man von stärkeren zu schwächeren Strömen über, so findet man kleinere Widerstandswerte als umgekehrt. Diese Hysteresis, wie sie die Figg. 14 und 15 zeigen, wurde gelegentlich auch an der Zwischenelektrode beobachtet.

Nach diesen Befunden ist kein Zweifel mehr an dem porösen Aufbau des Chromits und die Wanderung der Chromationen durch das Mineral ist unschwer zu verstehen.

5. Das Porenvolumen des Chromeisensteins.

Es war schließlich noch erwünscht, ein zahlenmäßiges Bild von der Porosität des natürlichen Chromits zu bekommen. Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgte nach zwei Verfahren. Das erste bestand darin, die im Chromit enthaltene Luft durch Erhitzen zu verdrängen und in einem Meßröhrchen aufzufangen. Gewogene Chromitstückchen (etwa 30 g) wurden in einem Kolben mit ausgekochtem Wasser übergossen. Durch einen Kohlensäurestrom wurde alle Luft aus diesem verdrängt, bis in dem mit 50%iger Kalilauge gefüllten Eudiometer nur noch unbedeutende Bläschen emporstiegen. Alsdann wurde die Kohlensäurezufuhr abgesperrt und mit dem Heizen begonnen. Nachdem das Wasser einige Minuten gesiedet hatte, wurde die Flamme fortgenommen und wieder Kohlensäure eingeleitet, um die letzten Reste Luft zu vertreiben. Unter Einhaltung einer bestimmten Versuchsdauer ($^1/_2$ Stunde) wurde das in der Kohlensäure enthaltene Luftvolumen ermittelt. Brachte man diesen Betrag von dem oben gemessenen Volumen in Abzug, so erhielt man das gesuchte Porenvolumen. Dieses betrug im Mittel mehrerer Messungen, die untereinander übereinstimmten, 0,4 cm^3 pro 100 g.

Nach dem zweiten Verfahren wird der Chromit im wassergesättigten und ausgetrockneten Zustand gewogen. Die Wasseraufnahme erfolgt durch einstündiges Kochen. Nach dem Erkalten wird der Chromit lufttrocken gemacht und in einem Wägeglas gewogen. Nach dreistündigem Erhitzen auf 180° C wird wieder gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Porosität. Diese betrug jetzt nur 0,15 cm^3 pro 100 g. Dem letzteren Resultat kommt die größere Wahrscheinlichkeit zu. Der Fehler bei der volumetrischen Bestimmung ist beträchtlich. Infolge des großen Druckes, unter dem

die Luft in den Kapillaren des Chromites steht, wird ein größeres Volumen vorgetäuscht als tatsächlich vorhanden ist.

IV. Gesetzmäßigkeiten bei der kathodischen Polarisation von Kupfer(I)-Chromit.

1. Der zeitliche Verlauf der Elektrolysen.

Es interessierte mich nun zu wissen, nach welchen Gesetzen die Chromsäurebildung erfolgte, und zu dem Zweck stellte ich systematische Untersuchungen am Kupfer(1)-Chromit an, der wegen seiner ausgezeichneten Leitfähigkeit ganz besonders geeignet ist.

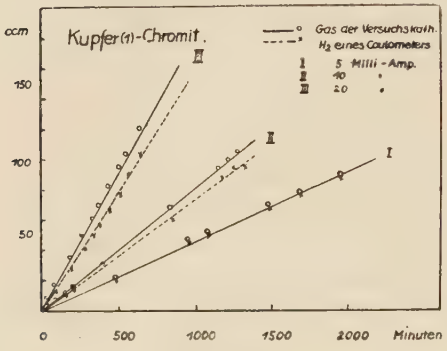

Fig. 15.

Das Präparat wurde bei 1000° C hergestellt, einer Temperatur, bei der nach Wöhler[1]) das Gleichgewicht zwischen Cu(2)- und Cu(1)-Chromit weitgehend zugunsten des letzteren verschoben ist. Die Reinigung wurde mit heißer konzentrierter Salpetersäure vorgenommen. Das zurückbleibende Pulver war blaugrau.

Da nach Weightman[2]) die Stromausbeute auch von der Schichthöhe des polarisierten Pulvers abhängig ist, wurde immer dieselbe Menge des Chromitpulvers (8 g) auf die Kathode gefüllt. Es wurde für jeden Versuch eine neue Einwage gemacht.

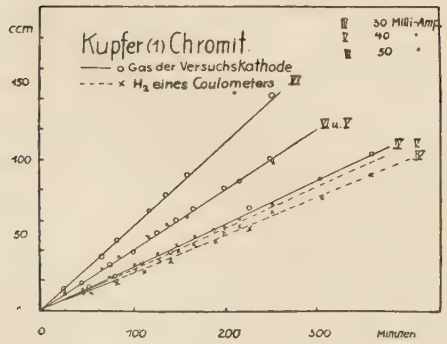

Fig. 16.

Die Gasentwicklung an der Versuchskathode erfolgte mit zeitlich unveränderter Geschwindigkeit (Fig. 15 bis 17). Zum Vergleich sind immer die entsprechenden Volumina eines Wasserstoffcoulometers V_c aufgetragen. Die Versuchskathode entwickelt in allen Fällen mehr Gas als das Coulometer, dessen Angaben geprüft waren.

[1]) Wöhler, Z. phys. Chem. **62** (1908), 440.
[2]) Weightman, Journ. phys. chem. **7** (1903), 18.

2. Der Einfluß der Stromdichte.

Der Überschuß des Gases über die dem FARADAY'schen Gesetz entsprechende Menge nimmt mit steigender Stromdichte zunächst rasch, alsdann langsamer zu. Die bei verschiedenen Stromdichten ermittelten Werte unterliegen sehr großen Schwankungen. In Fig. 18 ist der Gasüberschuß, bezogen auf 100 cm^3 im Coulometer entwickelten Wasserstoffs aufgetragen (die Kreuze).

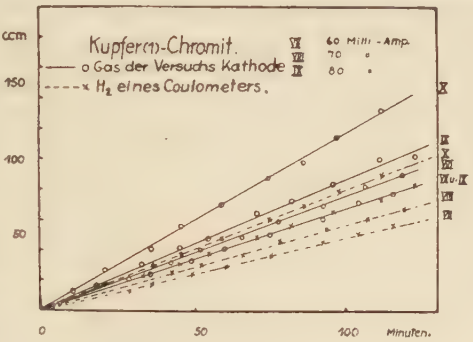

Fig. 17.

Nach der Annahme, daß der Überschuß des Gases an Zwischenelektroden entwickelt worden ist, müßte die im Überschuß vorhandene H_2-Menge zu der darin enthaltenen O_2-Menge, zu welch letzterer noch die zur Bildung der Chromsäure verbrauchte O_2-Menge zu addieren ist, sich wie 2 : 1 verhalten. In Fig. 18 sind auch die Wasserstoffmengen eingetragen, die aus der titrierten Chromsäure und dem gasanalytisch gefundenen O_2 berechnet sind (die Kreise). Diese Werte liegen in der Tat nahe bei den beobachteten. Sie sind allgemein kleiner. Daraus geht hervor, daß noch ein Teil des O_2 zur Oxydation des Cu(1)-Oxyds zum Cu(2)-Oxyd verbraucht worden ist, und daß die kathodische Reduktion des Chromits unwesentlich ist neben der zwischen elektrodischen Beteiligung der Chromitteilchen. Letztere ist damit bestätigt.

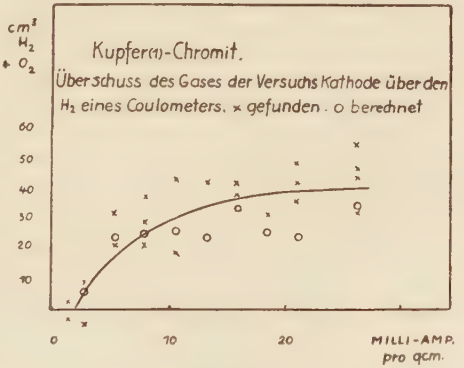

Fig. 18.

Die an der Kathode entwickelte Sauerstoffmenge nimmt mit wachsender Stromstärke ab (Fig. 19). Die Chromsäuremenge hingegen nimmt in der gleichen Weise zu wie der Wasserstoffüberschuß (Fig. 20).

Die Vermehrung der zwischenelektrodischen Wirkung mit der Stromdichte erfolgt so, daß diejenigen Teilchen, längs denen der Spannungsabfall im Elektrolyten größer wird als die Zersetzungsspannung des letzteren, sich als Zwischenelektroden beteiligen. Bei regelloser Form, Größe und Verteilung im Elektrolyten wird

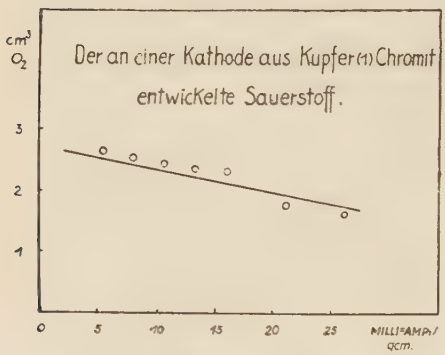

Fig. 19.

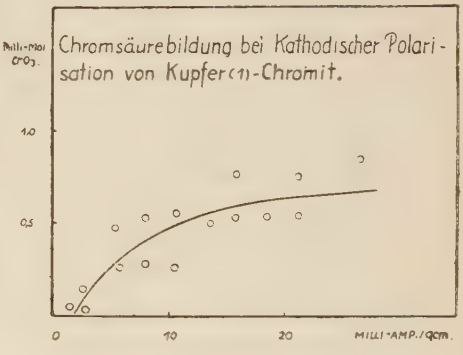

Fig. 20.

die Wahrscheinlichkeit, daß noch weitere Teilchen in Funktion treten, um so geringer sein, je mehr schon beteiligt sind. Die Zunahme des Zwischenelektrodenstromes mit dem Gesamtstrom ist um so größer, je weiter der Bruchteil z des Gesamtstromes, der die Zwischenelektroden passiert, von seinem maximal zu erreichenden Sättigungswert s entfernt ist: $\frac{dz}{di} = k\,(s - z)$. Es folgt $\ln \frac{s}{s - z} = k\,i$. Diese Funktion, deren Anschmiegungsmöglichkeit allerdings sehr groß ist, läßt sich mit den Mittelwerten aus allen Beobachtungen gut in Übereinstimmung bringen, wie die ausgezogene Kurve in Fig. 21 zeigt. Sie wurde berechnet mit den Werten $k = 0{,}143$ und $s = 41$. Bei kleinen Stromdichten treten naturgemäß Abweichungen auf, weil hier wie immer die reduzierende Wirkung des Stromes Oberhand gewinnt. Man findet folglich zu wenig Wasserstoff.

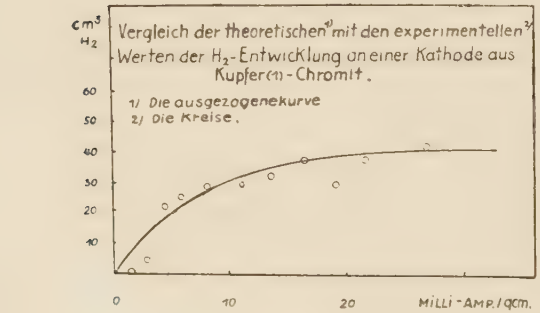

Fig. 21.

3. Die Wirkung der Schichthöhe.

Ich untersuchte auch den Einfluß der Schichthöhe. Die Stromstärke betrug 80 Milliampere. Es wurden verschiedene Mengen des Chromitpulvers von 2—12 g auf die Elektrode geschichtet. Fig. 22 lehrt, in welcher Weise die Chromsäurebildung von der Schichthöhe beeinflußt wird.

Fig. 22

Es hat den Anschein, als ob sie eine parabolische Funktion der Schichthöhe ist. Das ließe folgende Deutung zu. Die Zahl der Zwischenelektroden ist nicht nur durch die Höhe der Schicht, sondern auch durch die Dichtigkeit der Packung bestimmt. Diese nimmt in dem Maße zu, als das Gewicht des Pulvers wächst. Es sollte demnach die Chromsäurebildung γ der Schichthöhe h und dem Gewicht g proportional sein, und da letztere beiden Größen einander ebenfalls proportional sind, würde die Beziehung gelten: γ proportional h^2.

E. Das elektrochemische Verhalten des Zementits, Fe_3C.

1. Die Einwirkung von Säuren auf Zementit.

Es stand ein Präparat von der Zusammensetzung 93,35% Fe und 6,63% C als feines braunschwarzes Pulver zur Verfügung. Der Zementit war also von großer Reinheit. (Theoretische Zusammensetzung 93,32% Fe und 6,68% C.) Wegen der Luftempfindlichkeit des Zementits wurde dieser in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt, dem immer nur die für die Versuche erforderlichen Mengen entnommen wurden. Nach der Probenahme wurde sofort wieder zugeschmolzen.

Untersuchungen von Mylius, Förster und Schöne[1]) hatten ergeben, daß sich Zementit in konzentrierten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff und verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen löst. Schenck und Mitarbeiter[2]) haben diese näher untersucht und verschiedene Angehörige der

[1]) Mylius, Förster u. Schöne, Z. f. anorg. Chem. **13** (1896), 48.

[2]) Schenck, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 101.

Olefin- und Paraffinreihe identifiziert. In verdünnten Säuren dagegen ist der Zementit unter Luftabschluß sehr beständig.

Ich wünschte daher festzustellen, ob bei gleichzeitiger kathodischer Polarisation nicht dennoch Kohlenwasserstoffe zu erhalten wären. Meine Erwartung wurde tatsächlich bestätigt.

2. Kathodische Polarisation von Zementit.

Es wurde 0,1%ige Schwefelsäure als Elektrolyt verwandt, die den Zementit nicht löste. Ein Vorversuch hatte gezeigt, daß der Verlauf einer Zementitelektrolyse in hohem Maße von der Schichthöhe des Präparates auf der Kathode abhängig ist. Zwei Elektrolysen mit 4 und 8 g bei der Stromdichte 5,28 Milliampere/cm² (Elektrodenfläche 3,80 cm²) hatten ganz verschiedene Gasmengen geliefert. Zur Veranschaulichung seien die Befunde in Fig. 23 wiedergegeben.

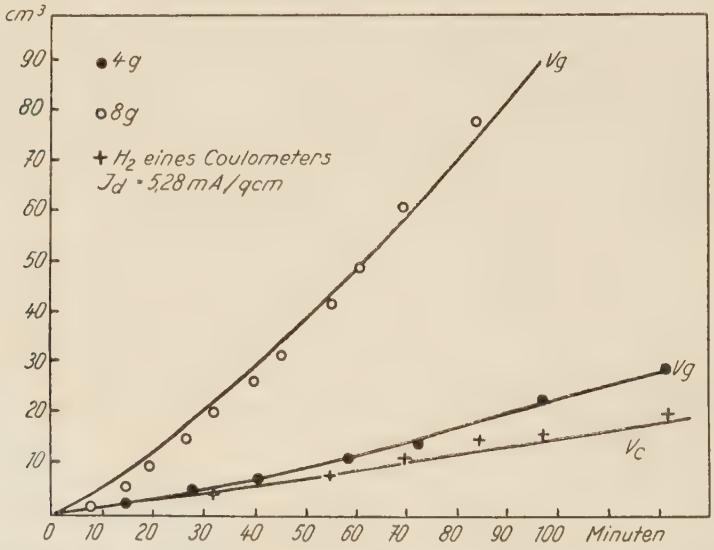

Fig. 23. Einfluß der Schichthöhe auf die Gasentwicklung einer Zementitkathode.

Es bedeuten Vg die vom Versuch und V_c die vom Coulometer gelieferten Gas- bzw. Wasserstoffvolumina. Es wurde daher für jede Elektrolyse dieselbe Menge (4 g Zementit) auf die Bleikathode gefüllt.

Ich studierte nun den zeitlichen Verlauf der Elektrolyse und die Kohlenwasserstoffbildung in Abhängigkeit von der Stromdichte. Es wurde ein zeitlich lineares Fortschreiten der kathodischen Gasentwicklung beobachtet. Fig. 24 veranschaulicht den zeitlichen Verlauf mehrerer Elektrolysen.

Die Versuchskathode lieferte mehr Gas, als nach dem Faradayschen Gesetz zu erwarten war. Dies ist angesichts der guten Leitfähigkeit des Zementits nicht auffällig. Die Zementitteilchen wirken als Zwischenelektroden und entwickeln auf der der Kathode zu-

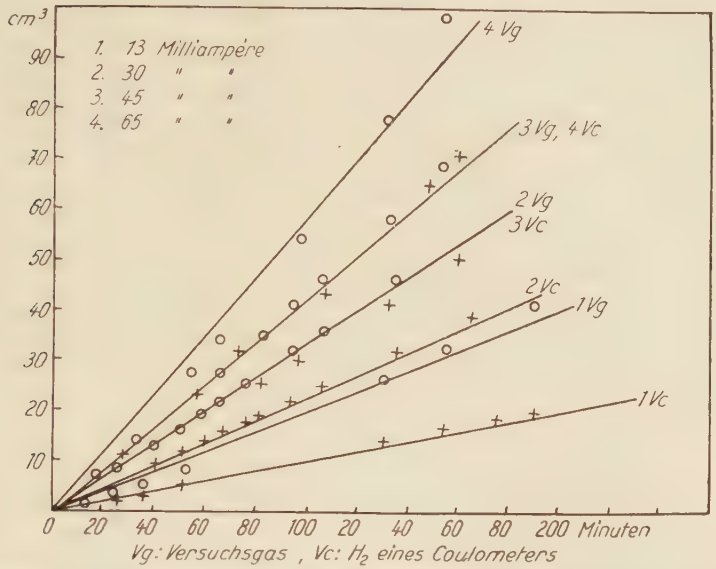

Fig. 24. Der zeitliche Verlauf der Gasentwicklung an einer Zementitkathode.

gewandten Seite Sauerstoff bzw. Kohlensäure und auf der der Anode zugewandten Seite Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffe. Merkwürdigerweise war der Gasüberschuß, entgegengesetzt dem Verhalten der Chromite, um so größer, je kleiner die Stromdichte war, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3

Milliamp./cm²	Gasüberschuß %
17,10	38,6
11,85	40,0
7,90	50,4
5,28	55,1
3,42	87,0
1,32	100,0

Diese unterschiedliche Verhalten ist folgendermaßen zu deuten. In beiden Fällen ist die elektrochemische Reduktion um so größer, je kleiner die Stromdichte ist. Während aber bei der Reduktion der Chromite der Wasserstoff unter Bildung von Wasser verbraucht

wird, entsteht beim Zementit als Reaktionsprodukt ein Gas, nämlich Kohlenwasserstoffe.

Die Analyse des Versuchsgases ergab neben überschüssigem Wasserstoff das Vorhandensein von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Außerdem wurde mittels Kalkwasser CO_2 nachgewiesen und in einigen Fällen 1—2% Sauerstoff gefunden.

Die einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden nicht identifiziert. Wegen der geringen Mengen, in denen sie im Kathodengas enthalten waren, war dies technisch auch nicht möglich. Es genügte mir, den Gesamtkohlenstoffgehalt des Gases zu ermitteln. Dies geschah durch Verbrennen eines gemessenen Volumens (100 cm^3) über Kupferoxyd und Wägung des in einem Chlorcalciumrohr und einem Kaliapparat aufgefangenen Wassers bzw. Kohlendioxyds. Wie bisher allgemein wurde auch hier eine Zunahme des Nutzeffektes mit kleiner werdender Stromdichte beobachtet. Tabelle 4 gibt einige Werte wieder.

Tabelle 4.

Milliampere pro cm^2	mg Kohlenstoff pro Ampere h	% H_2	% „CH_4“
17,10	1,7	99,35	0,51
11,85	5,9	98,11	2,26
10,50	6,6	97,40	2,04
5,28	7,2	96,65	2,20
1,32	16,1	96,53	3,03
1,05	—	97,18	3,42
0,53	—	95,54	4,20

Kathodenfläche 3,8 cm^2.

Trägt man den Kohlenstoffgehalt des Kathodengases in Prozenten Methan auf, so erhält man folgendes Bild (Tabelle 5). Der „Methan-“ gehalt beträgt im günstigsten Fall 4,2% bei einer Stromdichte von 0,53 Milliampere/cm^2.

Tabelle 5.

Milliampere pro cm^2	% „Methan“
0,5	4,2
1,0	3,3
1,5	3,0
5,0	2,3
10,5	2,2
12,0	2,4
17,0	0,7

3. Anodische Polarisation von Zementit.

Zum Vergleich wurde das anodische Verhalten des Zementits auf einer Platinelektrode untersucht. Es zeigte sich zunächst das überraschende Ergebnis, daß die anodische Oxydation fast ohne Gasentwicklung stattfand. Erst bei Stromdichten, die größer als 4 Milliampere/cm² waren, konnte mittels der früher schon benützten Kapillaren (Anwendung des Dilatometerprinzips) eine Gasentwicklung gemessen werden. Der Nutzeffekt nahm mit wachsender Stromdichte ab, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

1 Milliampere pro cm²	2 cm³ Anodengas pro Coulomb	3 Nutzeffekt %
2 und 4	0,0	100,0
5,0	12,6	89,0
7,5	18,9	87,5
9,0	33,1	71,8
11,0	64,4	44,0
16,0	63,3	45,0
18,0	66,8	41,0

Kathodenfläche 2,0 cm².

Die Zahlen der Spalte 3 in Tabelle 6 geben den Prozentsatz des Sauerstoffs an, der zur Oxydation des Zementits verbraucht worden ist.

Ohne Zweifel wirken die Zementitteilchen auch bei anodischer Polarisation als Zwischenelektroden. Es ist aber nicht zu verkennen, daß der Einfluß von Kathode und Anode sehr verschieden ist. Ist das Pulver auf eine Kathode geschichtet, so können die Zwischenelektroden ihre Wirksamkeit in der Gasentwicklung entfalten. In Berührung mit einer Anode hingegen verhält sich das Pulver wie eine kompakte Masse. Das mag darauf zurückzuführen sein, daß die Poren des Pulvers bald mit anodischen Oxydationsprodukten des Elektrolyten erfüllt sind, die an einer Platinelektrode entstehen können.

Während der CO_2-Nachweis im Kathodengas verhältnismäßig leicht war, konnte im Anodengas, das nur in kleinen Mengen entstand, zunächst keine Kohlensäure gefunden werden. Erst mit Hilfe eines Mikroabsorptionsröhrchens gelang der Nachweis. Das Röhrchen, dessen Gesamtvolumen ungefähr 3 cm³ betrug, wurde mittels eines Ansatzes, der sich in einem Gummistopfen befand, mit dem Kathodenraum des Elektrolysenapparates in Verbindung gebracht, so daß

das Gas durch die Kapillaren und das eigentliche Absorptionsröhrchen sich bewegen konnte. Dieses war mit etwa $^1/_4$ cm³ Kalkwasser beschickt. Um das Kalkwasser gegen die atmosphärische Kohlensäure zu schützen, wurde die mit der Luft in Verbindung stehende Kapillare in Wasser getaucht. Im Laufe von 24 Stunden war bei einer mittleren Stromdichte von 10 Milliampere/cm² eine deutliche Trübung entstanden. Die geringe CO_2-Menge wäre nach Tabelle 6 in 30—40 cm³ Anodengas enthalten.

Der Vollständigkeit halber sei hier ferner über die Bildung von Oxydhydraten des drei- und zweiwertigen Eisens berichtet, die in kolloidaler Form auf die Kathode, die von der Anode durch einen dichten Glaswollebausch getrennt war, zuwanderten. Es wurden an diesem graugrüne Abscheidungen beobachtet, die in Schwefelsäure farblos in Lösung gingen. Mittels $KMnO_4$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ wurde Eisen in der zweiwertigen Form nachgewiesen. Kaliumrhodanid gab nur eine geringfügige Rotfärbung, so daß der Gehalt des Niederschlages am dreiwertigen Eisen unbedeutend gewesen sein muß.

Wiederum wurde also bei kathodischer Polarisation ein Oxydationsprodukt (CO_2) erhalten, andererseits bei anodischer Polarisation ein Reduktionsprodukt, nämlich ein Oxydhydrat des zweiwertigen Eisens. Diese Befunde können nur mit Hilfe der bei den Chromiten ausführlich besprochenen Zwischenelektrodentheorie gedeutet werden und stützen diese aufs neue.

F. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein geschichtlicher Überblick über die ältere Literatur der elektrochemischen Reduktion fester Stoffe gegeben.

2. Das kathodische Verhalten verschiedener unlöslicher Stoffe in Pulverform wurde gezeigt.

3. Die Gesetzmäßigkeit der Zunahme des Nutzeffektes mit sinkender Stromdichte wurde an einigen Beispielen aufs neue bestätigt.

4. Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Chromiten aus den Komponenten im festen Zustand beschrieben und die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kupfer(2)-Oxyd und Chromoxyd bei einigen Temperaturen untersucht.

5. Das elektrochemische Verhalten der Chromite als Pulver wurde untersucht und am Kupfer(1)-Chromit besonders studiert. Die Bildung von Chromsäure bei kathodischer Polarisation der Chromite und das Auftreten einer stärkeren Gasentwicklung, als

nach der Stromstärke zu erwarten war, konnte durch den Nachweis von Zwischenelektroden aufgeklärt werden.

6. Die Struktur des Chromeisensteins wurde untersucht und auf dessen Porosität die Entstehung von Chromsäure am negativen Pol des Minerals zurückgeführt.

7. Es wurden die elektrochemischen Eigenschaften des Zementits studiert und bei kathodischer Reduktion in verdünnter Schwefelsäure Kohlenwasserstoffe erhalten. Die Bildung von Kohlendioxyd und die Beobachtung einer größeren Gasentwicklung, als nach dem Faraday'schen Gesetz zu erwarten war, konnte wieder unter Annahme von Zwischenelektroden gedeutet werden.

Vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Tübingen unter Herrn Professor Dr. Meisenheimer ausgeführt. Die Anregung zu dem Thema gab Herr Professor Dr. Fischbeck, der auch die Leitung der Arbeit übernahm. Für die mir dadurch zuteil gewordene Förderung bin ich Herrn Professor Dr. Fischbeck zu großem Dank verpflichtet. Ebenfalls möchte ich Herrn Professor Dr. Meisenheimer für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen aufrichtig danken.

Ferner bin ich Herrn Dr. Schulz von der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund, für freundliche Überlassung eines Zementitpräparates und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die den Tammann-Ofen zur Verfügung stellte, zu größtem Dank verbunden.